

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 7 月 28 日 (28.07.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/068679 A1

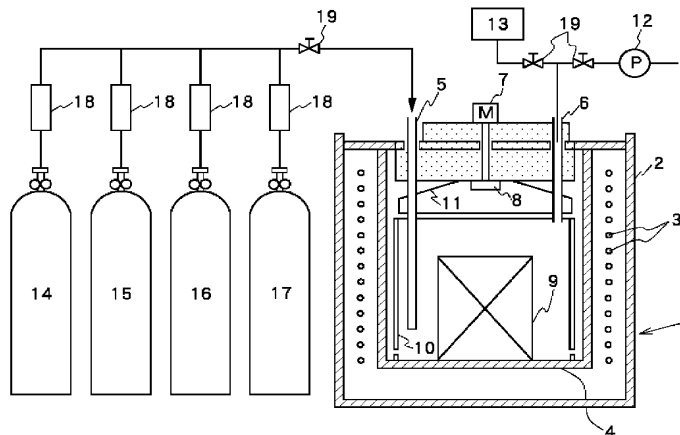
(51) 国際特許分類⁷: C23C 8/02
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000607
(22) 国際出願日: 2005 年 1 月 19 日 (19.01.2005)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2004-012328 2004 年 1 月 20 日 (20.01.2004) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): パー
カー熱処理工業株式会社 (PARKER NETSUSHORI
KOGYO K.K.) [JP/JP]; 〒1030027 東京都中央区日本
橋二丁目 1 6 番 8 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 星野 薫
(HOSHINO, Kaoru) [JP/JP]; 〒1030027 東京都中央
区日本橋二丁目 1 6 番 8 号 パーカー熱処理工業株
式会社内 Tokyo (JP). 宮下 誠 (MIYASHITA, Makoto)
[JP/JP]; 〒1030027 東京都中央区日本橋二丁目 1 6 番
8 号 パーカー熱処理工業株式会社内 Tokyo (JP). 河
村 隆司 (KAWAMURA, Takashi) [JP/JP]; 〒1030027 東
京都中央区日本橋二丁目 1 6 番 8 号 パーカー熱処
理工業株式会社内 Tokyo (JP). 戸塚 敏子 (TOTSUKA,
Toshiko) [JP/JP]; 〒1030027 東京都中央区日本橋二丁
目 1 6 番 8 号 パーカー熱処理工業株式会社内 Tokyo
(JP). 永楽 宏 (EIRAKU, Hiroshi) [JP/JP]; 〒1030027 東
京都中央区日本橋二丁目 1 6 番 8 号 パーカー熱処
理工業株式会社内 Tokyo (JP). 八代 國治 (YASHIRO,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR ACTIVATING SURFACE OF METAL MEMBER

(54) 発明の名称: 金属部材表面の活性化方法



(57) Abstract: A method for activating the surface of a metal member, that is, activating a passivated coating film present in the surface of a high alloy steel member, which makes it difficult to effect a diffusion penetration treatment such as a gas nitriding method or a gas carburizing method for forming a nitrided layer, a carburized layer or a carburized and nitrided layer on the surface of a metal member, which method comprises using a gas generally used in a gas heat treatment, forming an HCN gas in a furnace through the utilization of a catalytic action of the surface of a metal to be treated and/or a material of the furnace, to thereby activate the passivated surface of the high alloy steel member. The above method is free from disadvantages such as the formation of deposits in a furnace, the wear of the wall surface in a furnace, and the necessity of the treatment for converting an exhaust gas to a harmless material, which have been problems in the case of a conventional activation treatment using a halogen compound, and thus can be advantageously used as a method for activating the surface of a metal member which is useful as a pretreatment for a diffusion penetration treatment.

(57) 要約: 金属部材の表面に窒化層、浸炭層あるいは浸炭窒化層を形成させるガス窒化法、ガス浸炭法などの拡散浸透処理を困難ならしめている高合金鋼部材の表面不動態化皮膜を、ガス熱処理で通常に扱われているガス類を用い、被処理金属および／または金属製炉材表面の触媒作用を利

[続葉有]

WO 2005/068679 A1



Kuniji [JP/JP]; 〒1030027 東京都中央区日本橋二丁目16番8号 パーカ一熱処理工業株式会社内 Tokyo (JP). 黒澤 巧 (**KUROSAWA, Takumi**) [JP/JP]; 〒1030027 東京都中央区日本橋二丁目16番8号 パーカ一熱処理工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 近藤 利英子, 外(**KONDO, Rieko et al.**); 〒1010025 東京都千代田区神田佐久間町三丁目30番地 アコスビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,

SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

用して、炉内においてHCNガスを生成させ、不動態化している高合金鋼部材の表面を活性化させることにより、従来、ハロゲン化物による活性化処理で問題であった炉内堆積物、炉内壁面の損耗、さらには排ガスの無害化処理などの弊害を伴わない、拡散浸透処理の前段処理として有用な金属部材表面の活性化処理法を提供する。

明 細 書

金属部材表面の活性化方法

技術分野

[0001] 本願発明は、金属部材に対して、窒化や浸炭などの拡散浸透処理を施すに先立って、金属部材表面を活性化させる金属部材の前処理方法に関する。

背景技術

[0002] 耐摩耗性、疲労強度などの機械的性質を向上させる目的で、金属部材の表面に窒化層あるいは浸炭層を形成させるガス窒化法やガス浸炭法は、鉄系材料からなる部材を主に広く実施されている。

[0003] 合金鋼、特に高合金鋼からなる部材表面に、これらの処理を施す際、部材表面に存在している不動態化皮膜(酸化物など)により、窒素や炭素の金属部材表面中への浸入拡散が妨げられ、上記部材の処理不良や処理ムラを発生することが問題となる。このためこれらの拡散浸透処理に先立ち、金属部材の表面の活性化処理が行われている。該表面活性化処理として最も広く採用されているのは、マルコマイジング処理に代表される塩化物系化合物を用いる方法である。塩化物としては塩化ビニル樹脂、塩化アンモニウム、塩化メチレンなどが使用されている。

[0004] 上記塩化物は、処理炉中に金属部材とともに入れられて加熱される。該加熱によりこれらの塩化物が分解してHClが生成し、該生成したHClが金属部材表面の不動態化皮膜を破壊(変性)して表面を活性化させ、次工程の窒化や浸炭などの拡散浸透処理を確実なものとしている。

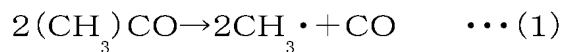
[0005] しかしながら、上記の如き塩化物による金属部材の表面活性化は、分解生成したHClがレンガや金属からなる炉内壁面を損耗させるだけでなく、ガス窒化やガス軟窒化においては、雰囲気ガスであるアンモニアと反応して塩化アンモニウムを生成し、該塩化アンモニウムが炉内や排気系に堆積してトラブルの原因となるだけでなく、金属部材(ワーク)表面に残存して該部材の耐食性や疲労強度の低下などをもたらしている。

[0006] 近年、前記塩化物を用いる方法に代わる方法として、同じハロゲン族に属するフッ

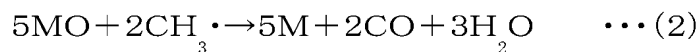
素化合物(NF_3)による金属部材表面の活性化方法が実用化されている(例えば、特許文献1)。上記 NF_3 は加熱により分解されてフッ素を生成し、生成したフッ素が金属部材表面の不動態化皮膜をフッ化物膜に変えて金属部材表面を活性化している。しかしながら、フッ素化合物(NF_3)による金属部材表面の活性化法では、排ガス中に含まれる NF_3 や HF の無害化に高度な処理が必要であり、当該方法の普及の妨げとなっている。

[0007] 前記ハロゲン化物を用いる金属部材表面の活性化方法には炉内堆積物の問題、炉内壁面の損耗、あるいは排ガスの無害化処理設備を要するなどの課題がある。このような背景からハロゲン化物を用いない金属部材表面の活性化方法の開発が進められている。

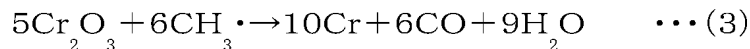
[0008] 特許文献2に記載のアンモニアガス窒化方法は、アセトンの熱分解により生成する還元性ラジカルと CO とをワークである高クロム合金鋼部材表面で生成させることにより、合金鋼部材表面の不動態化皮膜を還元活性化する方法である。この方法によれば加熱された高クロム合金鋼部材表面でアセトンが下記(1)式に従って熱分解し、還元性ラジカルと CO が高クロム合金部材表面で生成される。



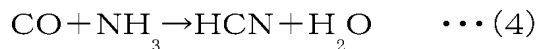
金属部材表面の酸化膜(MO)は下記(2)式で還元される。



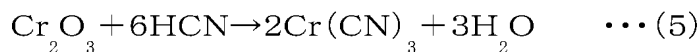
高クロム合金鋼部材の表面酸化膜の主成分は Cr_2O_3 であるので



上記(1)～(3)式に従って生成した CO は雰囲気ガスであるアンモニアと反応して下記(4)式に従い HCN を生成する。

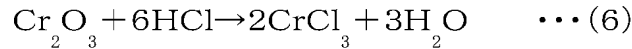


上記(4)式で生成した HCN は、下記の反応により高クロム合金部材表面の不動態化皮膜を還元する。



生成した $\text{Cr}(\text{CN})_3$ の C と N は、高クロム合金部材表面中に拡散し、浸炭と窒化に寄与して上記部材表面に残留物は生じない。

[0009] これに対し前記塩化物による高クロム合金鋼部材表面の活性化反応は下記(6)式で表される。



上記クロム塩化物が部材表面に残留し、部材の腐食の原因物質となる。

特許文献1:特開平3-44457号公報

特許文献2:特願平9-38341号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 以上のように、特許文献2に記載の方法は、特許文献1に記載の塩化物による金属部材表面の活性化方法の問題点を原理的に解決した点で優れている。しかしながら、特許文献2に記載の方法は、常温常圧で液体のアセトンを用いるので、アセトン蒸気を導入する装置を必要とし、アセトンの流量制御が容易でないことから、均一な活性表面を有する金属部材を得ることが難しいという欠点がある。

課題を解決するための手段

[0011] 上記課題を解決するため、本発明者らは取り扱いに問題のあるアセトンに代わり、常温常圧で気体である化合物を用いる方法の開発に取り組み本発明を完成した。

すなわち、本発明の構成は下記の通りである。

1. 常温常圧で気体である炭素供給化合物とアンモニアとを必須成分とする混合気体を加熱炉内で300℃以上に加熱し、該加熱混合気体中で金属部材、金属製炉内壁あるいは金属製治具の触媒作用によりHCNを生成させ、生成したHCNを金属部材の表面に作用させることを特徴とする金属部材表面の活性化方法。

[0012] 2. 炭素供給化合物が、アセチレン、エチレン、プロパン、ブタンおよび一酸化炭素から選択された一つ以上の化合物である前記1に記載の金属部材表面の活性化方法。

[0013] 3. 金属製炉内壁あるいは金属製治具が、Fe、Ni、Co、Cu、Cr、Mo、Nb、V、TiおよびZrから選択された一つ以上の金属を含有する前記1に記載の金属部材表面の活性化方法。

[0014] 4. 炉内において発生させるHCN濃度が、100mg/m³以上であり、炉内雰囲気ガ

スの露点が5℃以下である前記1に記載の金属部材表面の活性化方法。

発明の効果

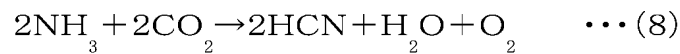
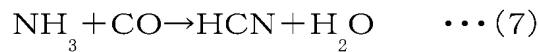
- [0015] 本発明によれば、金属部材の表面に窒化層、浸炭層あるいは浸炭窒化層を形成させるガス窒化法、ガス浸炭法などの拡散浸透処理を困難ならしめている高合金鋼部材の表面不動態化皮膜を、ガス熱処理で通常に扱われているガス類を用い、被処理金属および／または金属製炉材表面の触媒作用を利用して、炉内においてHCNガスを生成させ、不動態化している高合金鋼部材の表面を活性化させることにより、従来、ハロゲン化物による活性化処理で問題であった炉内堆積物、炉内壁面の損耗、さらには排ガスの無害化処理などの弊害を伴わない、拡散浸透処理の前段処理として有用な金属部材表面の活性化処理法を提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

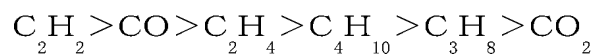
- [0016] 次に発明を実施するための最良の形態を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。
- 前記特許文献2によれば、前記(1)式のアセトンの熱分解で生成した $\text{CH}_3\cdot$ (メチルラジカル)は金属部材表面の酸化膜を還元する。前記(1)と(2)式で生成したCOは、雰囲気ガスのアンモニアと金属表面で反応してHCNを生成する。HCNは前記(5)式に従って金属酸化膜に作用する。
- [0017] 本発明者らはアセトンの熱分解で生成する $\text{CH}_3\cdot$ とHCN(もう一つの熱分解生成物であるCOと雰囲気ガスのアンモニアとの反応生成物)は、前記(2)式と(5)式の比較から不動態化皮膜への作用において類似しており、 $\text{CH}_3\cdot$ とHCNの両方の存在は、高クロム合金鋼部材表面の活性化の十分条件ではあるが、必ずしも必要条件ではないものと推定し、HCNに着目して金属表面でのHCN生成方法の開発と、HCNによる金属部材表面の活性化効果の確認に取り組んだ。
- [0018] 窒化雰囲気ガス($\text{NH}_3:\text{N}_2$ = モル比1:1)と常温常圧で気体である各種の炭素含有化合物から選択したガスを炉内がSUS310S製のマッフル炉に導入して550℃に加熱し、HCNの生成について調べた。その結果、一酸化炭素、二酸化炭素、アセチレン、エチレン、プロパン、ブタンがそれぞれアンモニアとの組み合わせで、明らかにHCNを生成することが確認された。
- [0019] これに対しマッフル炉の内壁をレンガ製の炉に代えた以外は、上記と同じ実験を実

施してHCNの生成量を分析した結果、すべてのケースでHCNは検出されなかった。このことからアンモニアとこれらガスとによるHCN生成反応には、金属表面の触媒作用が必須条件であることが明らかとなった。

[0020] アンモニアと前記炭素含有化合物によるHCN生成反応はそれぞれ下記の式で表すことができる。



[0021] 窒化雰囲気ガス($\text{NH}_3:\text{N}_2$ =モル比1:1)と各種の炭素含有化合物から選択したガスとの反応によるHCNの生成量の比較は、窒化雰囲気ガス($\text{NH}_3:\text{N}_2$ =モル比1:1)に対しそれぞれの炭素含有化合物を当量比で1%含有させ、内壁がSUS310S製のマッフル炉に導入し、550℃に30分間加熱して、前記(7)～(12)式の反応を行なわせた。その結果、それぞれの炭素含有化合物によるHCN生成量は下記の順であった。



[0022] 窒化雰囲気ガスとの反応でHCNを生成することが確認されたこれらの炭素含有化合物について、窒化処理の初期段階にこれら化合物のそれぞれを加熱炉内に導入し活性化作用があるか否かについてSUS304板材を用いて評価した。その結果、 C_2H_2 、 CO 、 C_2H_4 、 C_4H_{10} および C_3H_8 は、炭素含有化合物を導入しないコントロールの窒化処理と比較し、上記SUS304板材において窒化均一性ならびに窒素浸入による重量増加において明らかな効果が認められた。これに対し CO_2 を用いた場合は均一窒化性および試験片の重量増のいずれにおいてもコントロールの窒化処理と差がなく、 CO_2 については上記SUS304板材の表面に対して活性化作用は認められなかった。

[0023] 炉内において CO_2 の導入によりHCNが生成するにもかかわらず、上記SUS304板

材の表面に対して活性化作用が得られないのは、前記(8)式のHCN生成反応の副生成物である O_2 と H_2O の酸化作用による上記SUS304板材の表面の再酸化によるものと推定される。COについては、上述のようにHCNを生成するが、このことはアンモニアと、COを含むRXガスとが存在するガス軟室化雰囲気でステンレス鋼が均一に窒化されない現象と矛盾するが、該矛盾は以下の理由によると考えられる。ここでRXガスとは炭化水素ガス(例えばプロパンガス、ブタンガス、天然ガス)と空気をほぼ化学当量で混合し、1000℃に保った触媒層の中で分解させCO、 H_2 (N_2)を主成分とし少量の CO_2 と H_2O を含むガスのことで浸炭ガスとして広く用いられているガスである。

- [0024] ガス軟室化の代表的な組成である NH_3 :RXガス=モル比1:1に含まれるCOは、容量比で約10%である。従ってガス軟室化炉内には金属部材表面の活性化に必要なHCNは十分存在すると推定されるが、露点を制御されていないRXガスには相当量の H_2O (2容量%前後)と0.5容量%前後の CO_2 が存在することから、これらの酸化作用により活性化された上記SUS304板材の表面が再酸化され、上記板材表面中への窒素の浸入が妨げられていると判断される。
- [0025] 従って金属部材表面の活性化のための炭素供給化合物としてCOガスを選択する場合、RXガスではなく、単独のCOガスを用いることが望ましい。しかしながら、本発明におけるCOガスの必要注入量は、ガス軟室化雰囲気の1/10(容量)程度であるから、RXガス中の H_2O や CO_2 の影響が低くなるので、RXガスをCO源として利用できるケースもあり得る。
- [0026] 前記(7)～(12)の反応式の右辺の式から判断してシアン生成作用のあるこれらの化合物の中で CO_2 の場合の副生成物の酸化作用が最も高く、次いでCOであり、炭化水素化合物はいずれも還元性の水素を生成する。従って再酸化を防ぐためには炭素供給化合物として炭化水素化合物を選択することが望ましい。
- [0027] 本発明による合金鋼部材表面の活性化作用はHCNによるものである。上記活性化効果は炉内雰囲気中のHCN濃度に依存する。満足する活性化作用を得るためのHCNの適正な濃度は100～30,000mg/m³の範囲である。HCNの濃度が100mg/m³未満では上記活性化作用を期待することができない。一方、HCNの濃度が

30,000mg/m³超では上記活性化効果が飽和し、経済的に不利となるだけでなく、炭素供給化合物の熱分解によるスーティング(炉内でのカーボン生成)が起こるので好ましくない。

また、炉内雰囲気ガスの露点は5℃以下であることが好ましい。上記露点が5℃よりも高いとHCNガスにより活性化された金属表面が雰囲気中のH₂Oにより再酸化され再び不動態化する。

- [0028] 本発明の方法における環境面での利点は、前記反応式(5)で説明されているように、金属部材表面の活性化に寄与したHCNが部材表面中に取り込まれて部材の窒化、浸炭に寄与し部材表面に残留物を残さないとともに、反応に寄与せずに排ガスとして排出されるHCNは窒化装置に付属しているアンモニア燃焼装置で容易に燃焼無害化することができ、新たな付加的設備は不要である点である。
- [0029] 本発明のさらなる利点は窒化处理プロセス上のスムーズな工程進行による窒化处理時間の短縮である。金属部材のガス窒化は通常下記のようなスケジュールで行われる。
- [0030] 金属部材を炉内にセットし、炉内の大気を真空パージあるいは窒素ガス置換した後窒化雰囲気ガス(NH₃+N₂)を時間当たり炉内容積の1〜10倍量導入しながら、金属部材の窒化处理温度まで昇温後一定温度に維持する。処理中炉内圧は大気圧+0.5kPa程度に圧力弁によって維持し、押し出された排ガスは排ガス燃焼装置で燃焼分解される。
- [0031] 前記特許文献1に示されるフッ素系ガスによる方法では、日本特許第2501925号明細書の実施例に記載されているように、フッ化系ガスを導入して部材の活性化処理を実施した後、フッ化系ガスを排気してから窒化雰囲気ガスを炉内に導入する必要がある。
- [0032] これに対し本発明では金属部材を窒化处理温度に昇温する工程で、窒化雰囲気ガス中に炭素供給化合物を導入し、HCNを発生させて金属部材表面を活性化し、その後炭素供給化合物の導入を停止することで窒化工程へそのまま移行することができる。これにより窒化工程の処理時間が大幅に短縮されるとともに、活性化から窒化工程に移行する際に従来の処理で問題となっていた金属部材表面の再酸化現象

を原理的に解消することができる。

- [0033] 本発明の技術的特徴および効果は上記の通りである。以下に本発明の好ましい実施形態を説明する。本発明で使用する処理炉は、内壁が金属製であることが好ましいが、内壁が金属製でなくても、処理される金属部材がHCNの触媒となり、また、金属部材を炉内で保持する治具が金属製であればよい。上記金属製内壁、金属部材、治具を構成する金属としては、例えば、Fe、Ni、Co、Cu、Cr、Mo、Nb、V、TiおよびZrから選択された一つ以上の金属を含有することが好ましい。
- [0034] 本発明の方法で表面活性化処理される金属部材としては、冷間金型用鋼、熱間金型用鋼、プラスチック金型用鋼、高速度工具鋼、粉末高速度工具鋼、クロムモリブデン鋼、マルエージング鋼、オーステナイト系ステンレス鋼、フェライト系ステンレス鋼、マルテンサイト系ステンレス鋼、マルテンサイト系耐熱鋼、オーステナイト系耐熱鋼さらにはニッケル基超合金などが挙げられ、これらの金属部材は前記処理炉内において適当な治具によって常法に従って載置されて表面活性化処理される。
- [0035] 前記炉内に供給する表面処理用気体は常温常圧で気体である炭素供給化合物とアンモニアであり、それぞれ専用のボンベから炉内に供給される。これらの気体は金属部材を炉内にセットし、炉内の大気を真空パージあるいは窒素ガスで置換したのち炉内に窒化雰囲気ガス(アンモニア単独またはアンモニア+窒素ガスあるいはアンモニア+窒素ガス+水素ガス)を導入して、還元雰囲気を確立した後昇温を開始し本発明の炭素供給化合物を導入する。アンモニアガスと炭素供給化合物は、炉内で300℃以上に加熱されると金属表面の触媒作用によりHCNを生成する。窒化雰囲気ガスであるアンモニアの流量と導入する炭素供給化合物の流量比は1:0.0001〜1:0.1の範囲内とすべきである。炭素供給化合物の流量比が1:0.0001より低い場合ではHCNの生成量が低いため活性化効果が得られない。炭素供給化合物の流量比が1:0.1超では活性化効果が飽和し経済的に不利となる。
- [0036] 炭素供給化合物は前記の通りアセチレン、エチレン、プロパン、ブタンおよび一酸化炭素から選択された一つ以上のガス状化合物であり、前記の通りアンモニア含有ガスと同時に処理炉内に供給することもできる。前記アンモニア含有ガスの炉内温度が約300℃に達した時点で炭素供給化合物の導入を開始することが炭素供給化合

物の効率的な利用上は好ましいが、炉内雰囲気中の炭素供給化合物濃度を早期に上昇させて処理時間を短縮させるためには昇温開始と同時に炭素供給化合物を導入し初期段階からのHCN生成を図ることが望ましい。

実施例

[0037] 以下実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、以下の実施例および比較例は図1に示す構造の処理炉を用いて行なった。図1において1がマッフル炉、2はその外殻、3がヒータ、4は内容器(レトルト)、5はガス導入管、6は排気管、7はモータ、8はファン、9は金属製の治具、10はガス案内筒、11は陣傘、12は真空ポンプ、13は排ガス燃焼装置、14は炭素供給化合物ガスボンベ、15はアンモニアガスボンベ、16は窒素ガスボンベ、17は水素ガスボンベ、18は流量計、19はガスの制御弁である。

[0038] [実施例1]

図1に示した内容積100LのSUS310Sマッフル炉を用い、該炉内にSUS304板材をセットし NH_3 ガスと N_2 ガスをそれぞれ200L/Hの流速で送り込み、室温から550°Cに75分で昇温した。途中雰囲気温度が100°Cになった時点(昇温開始から18分後)でアセチレンガス2L/Hの注入を開始した。550°Cに昇温後2時間雰囲気温度を維持し、この時点でアセチレンガスの注入を停止する一方で、 NH_3 ガスと N_2 ガスを550°Cでさらに4時間流して窒化を進行させた後、加熱を止め N_2 ガスだけを流し続けて炉冷し、雰囲気温度が100°C以下になったところで炉内の試験片を取り出した。

[0039] また、炉内からの排ガスを分岐し、排ガスの一部を2質量%苛性ソーダ水溶液に吸収させてHCN分析を実施した。HCN吸収液の分析結果から、アセチレンガス注入期間の炉内雰囲気中の平均HCN濃度は8,000mg/m³であった。SUS304試験片の窒化処理前後の重量増を測定したところ20g/m²であった。SUS304試験片を切断および研磨しマーブル液でエッチングして光学顕微鏡で切断面を観察したところ、50 μmの均一な厚さの窒化層が形成されていた(図2に倍率500倍の顕微鏡写真を示す)。ビッカース硬度計で上記試験片の表面硬度を5点測定したところいずれの値もHv=1200~1250の間に分布していた。

[0040] [実施例2]

実施例1で使用したマッフル炉内にSUS304板材をセットし NH_3 ガスと N_2 ガスをそれぞれ200L/Hの流速で送り込み室温から550℃に75分で昇温した。途中雰囲気温度が100℃になった時点(昇温開始から18分後)でプロパンガス5L/Hの注入を開始した。550℃に昇温後2時間雰囲気温度を維持し、この時点でプロパンガスの注入を停止する一方で、 NH_3 ガスと N_2 ガスを550℃でさらに4時間流して窒化を進行させた後、加熱を止めて N_2 ガスだけを流し続けて炉冷し雰囲気温度が100℃以下になったところで炉内の試験片を取り出した。

[0041] また、炉内からの排ガスを分岐し、排ガスの一部を2質量%苛性ソーダ水溶液に吸収させてHCN分析を実施した。HCN吸収液の分析結果から、プロパンガス注入期間の炉内雰囲気中の平均HCN濃度は400mg/m³であった。SUS304試験片の窒化処理前後の重量増を測定したところ18g/m²であった。SUS304試験片を切断および研磨しマーブル液でエッチングして切断面を光学顕微鏡で観察したところ、45 μmの均一な厚さの窒化層が形成されていた。ビッカース硬度計で上記試験片の表面硬度を5点測定したところ、いずれの値もHv=1200〜1250の間に分布していた。

[0042] [実施例3]

実施例1で使用したマッフル炉内にSUS304板材をセットし NH_3 ガスと N_2 ガスをそれぞれ200L/Hの流速で送り込み室温から550℃に75分で昇温した。途中雰囲気温度が100℃になった時点(昇温開始から18分後)でCOガス5L/Hの注入を開始した。550℃に昇温後2時間雰囲気温度を維持し、この時点でCOガスの注入を停止する一方で、 NH_3 ガスと N_2 ガスを550℃でさらに4時間流して窒化を進行させた後、加熱を止めて N_2 ガスだけを流し続けて炉冷し雰囲気温度が100℃以下になったところで炉内の試験片を取り出した。

[0043] また、炉内からの排ガスを分岐し、排ガスの一部を2質量%苛性ソーダ水溶液に吸収させてHCN分析を実施した。HCN吸収液の分析結果から、COガス注入期間の炉内雰囲気中の平均HCN濃度は1,000mg/m³に達していた。SUS304試験片の窒化処理前後の重量増を測定したところ、18g/m²であった。SUS304試験片を切断および研磨しマーブル液でエッチングして切断面を光学顕微鏡で観察したとこ

ろ、 $45\text{ }\mu\text{m}$ の均一な厚さの窒化層が形成されていた。ビッカース硬度計で上記試験片の表面硬度を5点測定したところいずれの値も $H_v=1200\sim1250$ の間に分布していた。

[0044] [実施例4]

実施例1で使用したマッフル炉内にSUS304板材をセットし NH_3 ガスと N_2 ガスをそれぞれ $200\text{L}/\text{H}$ の流速で送り込み室温から 550°C に75分で昇温した。途中雰囲気温度が 100°C になった時点(昇温開始から18分後)で C_2H_4 ガス $5\text{L}/\text{H}$ の注入を開始した。 550°C に昇温後2時間雰囲気温度を維持し、この時点で C_2H_4 ガスの注入を停止する一方で、 NH_3 ガスと N_2 ガスを 550°C でさらに4時間流して窒化を進行させた後、加熱を止めて N_2 ガスだけを流し続けて炉冷し雰囲気温度が 100°C 以下になったところで炉内の試験片を取り出した。

[0045] また、炉内からの排ガスを分岐し、排ガスの一部を2質量%苛性ソーダ水溶液に吸収させてHCN分析を実施した。HCN吸収液の分析結果から、 C_2H_4 ガス注入期間の炉内雰囲気中の平均HCN濃度は $1,200\text{mg}/\text{m}^3$ に達していた。SUS304試験片の窒化処理前後の重量増を測定したところ、 $18\text{g}/\text{m}^2$ であった。SUS304試験片を切断および研磨しマーブル液でエッチングして切断面を光学顕微鏡で観察したところ、 $45\text{ }\mu\text{m}$ の均一な厚さの窒化層が形成されていた。ビッカース硬度計で上記試験片の表面硬度を5点測定したところ、いずれの値も $H_v=1200\sim1250$ の間に分布していた。

[0046] [実施例5]

実施例1で使用したマッフル炉内にSUS304板材をセットし NH_3 ガスと N_2 ガスをそれぞれ $200\text{L}/\text{H}$ の流速で送り込み室温から 550°C に75分で昇温した。途中雰囲気温度が 100°C になった時点(昇温開始から18分後)で C_4H_{10} ガス $5\text{L}/\text{H}$ の注入を開始した。 550°C に昇温後2時間雰囲気温度を維持し、この時点で C_4H_{10} ガスの注入を停止する一方で、 NH_3 ガスと N_2 ガスを 550°C でさらに4時間流して窒化を進行させた後、加熱を止めて N_2 ガスだけを流し続けて炉冷し雰囲気温度が 100°C 以下になったところで炉内の試験片を取り出した。

[0047] また、炉内からの排ガスを分岐し、排ガスの一部を2質量%苛性ソーダ水溶液に吸

収させてHCN分析を実施した。HCN吸収液の分析結果から、 C_4H_{10} ガス注入期間の炉内雰囲気中の平均HCN濃度は $600\text{mg}/\text{m}^3$ に達していた。SUS304試験片の窒化処理前後の重量増を測定したところ、 $18\text{g}/\text{m}^2$ であった。SUS304試験片を切断および研磨しマーブル液でエッチングして切断面を光学顕微鏡で観察したところ、 $45\mu\text{m}$ の均一な厚さの窒化層が形成されていた。ビッカース硬度計で上記試験片の表面硬度を5点測定したところいずれの値も $H_v=1200\sim1250$ の間に分布していた。

[0048] [比較例1]

実施例1で使用したマッフル炉内にSUS304板材をセットし NH_3 ガスと N_2 ガスをそれぞれ $200\text{L}/\text{H}$ の流速で送り込み室温から 550°C に75分で昇温した。 550°C に昇温後6時間雰囲気温度を維持し、 NH_3 ガスと N_2 ガスを流し続けて窒化を進行させた後、加熱を止めて N_2 ガスだけを流し続けて炉冷し雰囲気温度が 100°C 以下になったところで炉内の試験片を取り出した。

[0049] 炉内からの排ガスを分岐し、排ガスの一部を2質量%苛性ソーダ水溶液に吸収させてHCN分析を実施した。HCN吸収液を分析結果、HCNは全く検出されず炉内雰囲気中にはHCNは全く存在しなかったことが確認された。SUS304試験片の窒化処理前後の重量増を測定したところ、 $10\text{g}/\text{m}^2$ であった。SUS304試験片を切断および研磨しマーブル液でエッチングして切断面を光学顕微鏡で観察したところ、 $8\sim18\mu\text{m}$ の不均一な厚さの窒化層が形成されていた(図3に倍率500倍の顕微鏡写真を示す)。ビッカース硬度計で上記試験片の表面硬度を5点測定したところ $H_v=500\sim1100$ と大きく変動し絶対値も実施例と比較して低い値を示した。

産業上の利用可能性

[0050] 本発明によれば、金属部材の表面に窒化層、浸炭層あるいは浸炭窒化層を形成させるガス窒化法、ガス浸炭法などの拡散浸透処理を困難ならしめている高合金鋼部材の表面不動態化皮膜を、ガス熱処理で通常に扱われているガス類を用い、被処理金属および／または金属製炉材表面の触媒作用を利用して、炉内においてHCNガスを生成させ、不動態化している高合金鋼部材の表面を活性化させることにより、従来、ハロゲン化物による活性化処理で問題であった炉内堆積物、炉内壁面の損耗、

さらには排ガスの無害化处理などの弊害を伴わない、拡散浸透処理の前段処理として有用な金属部材表面の活性化処理法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0051] [図1]本発明において使用する処理炉の構造を示す図。

[図2]実施例1の試験片の切断面の顕微鏡写真

[図3]比較例1の試験片の切断面の顕微鏡写真

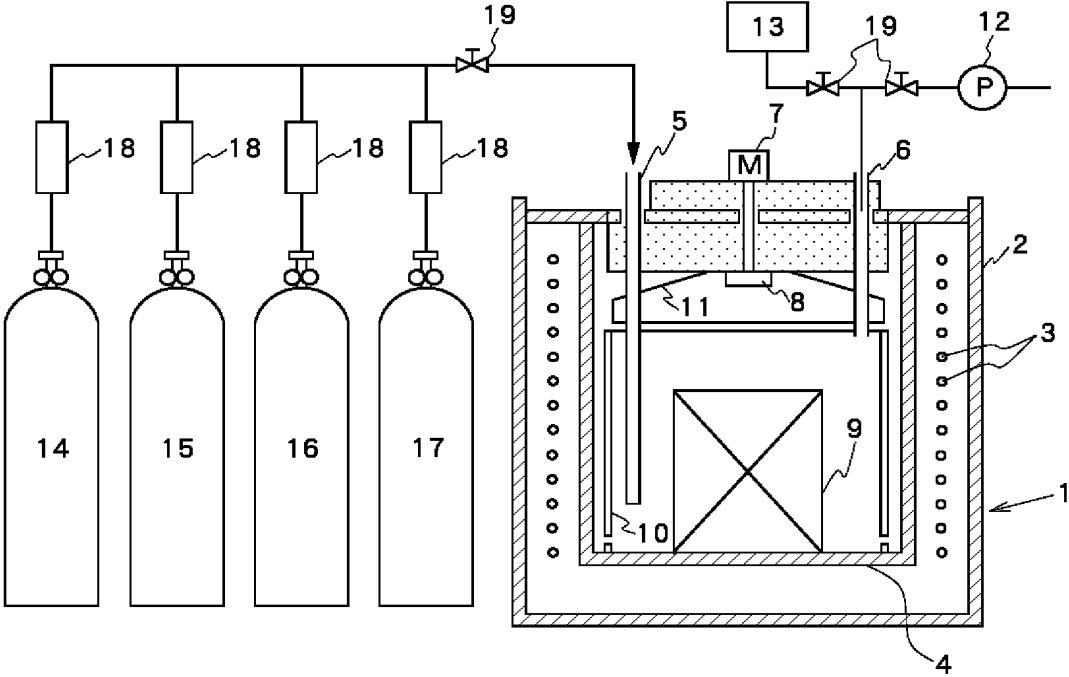
符号の説明

- [0052] 1:マッフル炉
2:外殻
3:ヒータ
4:内容器(レトルト)
5:ガス導入管
6:排気管
7:モータ
8:ファン
9:金属製の治具
10:ガス案内筒
11:陣傘
12:真空ポンプ
13:排ガス燃焼装置
14:炭素供給化合物ガスボンベ
15:アンモニアガスボンベ
16:窒素ガスボンベ
17:水素ガスボンベ
18:流量計
19:ガスの制御弁

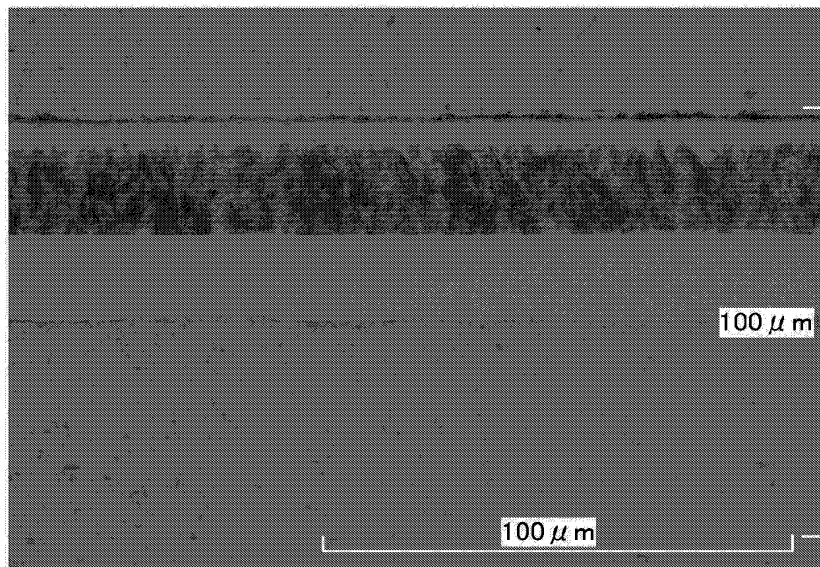
請求の範囲

- [1] 常温常圧で気体である炭素供給化合物とアンモニアとを必須成分とする混合気体を加熱炉内で300℃以上に加熱し、該加熱混合気体中で金属部材、金属製炉内壁あるいは金属製治具の触媒作用によりHCNを生成させ、生成したHCNを金属部材の表面に作用させることを特徴とする金属部材表面の活性化方法。
- [2] 炭素供給化合物が、アセチレン、エチレン、プロパン、ブタンおよび一酸化炭素から選択された一つ以上の化合物である請求項1に記載の金属部材表面の活性化方法。
- [3] 金属製炉内壁あるいは金属製治具が、Fe、Ni、Co、Cu、Cr、Mo、Nb、V、TiおよびZrから選択された一つ以上の金属を含有する請求項1に記載の金属部材表面の活性化方法。
- [4] 炉内において発生させるHCN濃度が、100mg/m³以上であり、炉内雰囲気ガスの露点が5℃以下である請求項1に記載の金属部材表面の活性化方法。

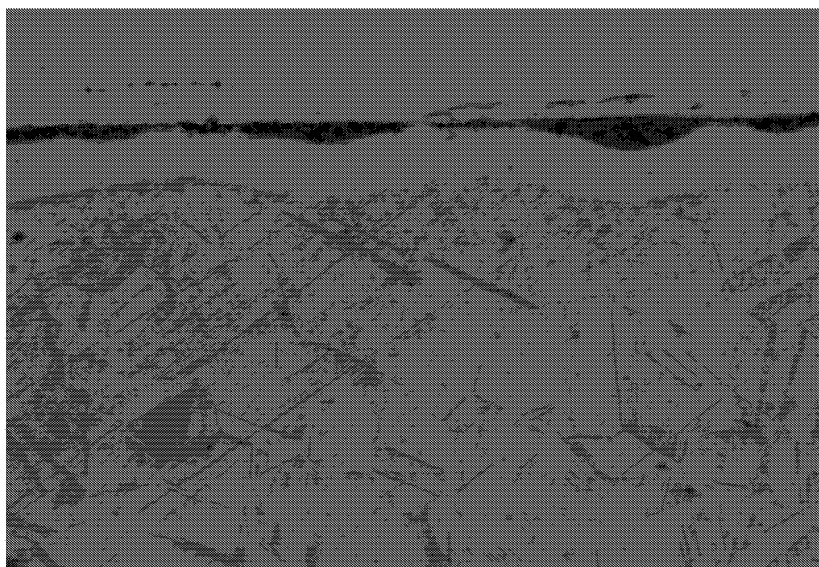
[図1]



[図2]



[図3]



差替え用紙(規則26)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000607

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C23C8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C23C8/02, C23C8/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X <u>Y</u>	JP 10-219418 A (Nihon Berupatsu Kabushiki Kaisha), 18 August, 1998 (18.08.98), Full text; all drawings (Family: none)	1, 3 <u>4</u>
X <u>Y</u>	JP 51-105938 A (Nachi-Fujikoshi Corp.), 20 September, 1976 (20.09.76), Claims; page 3, upper right column & US 4042428 A	1, 3 <u>4</u>
X <u>Y</u>	JP 2000-178710 A (Kabushiki Kaisha Nihon Techno), 27 June, 2000 (27.06.00), Par. Nos. [0022] to [0028]; Fig. 1(b) (Family: none)	1-3 <u>4</u>



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
18 April, 2005 (18.04.05)

Date of mailing of the international search report
10 May, 2005 (10.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000607

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X <u>Y</u>	JP 57-29574 A (BOC Ltd.), 17 February, 1982 (17.02.82), Claims & US 4406714 A & GB 2076434 A	1-3 <u>4</u>
A	JP 52-145344 A (Daido Steel Co., Ltd.), 03 December, 1977 (03.12.77), (Family: none)	1-4
A	JP 5-202464 A (Paka Netsushori Kogyo Kabushiki Kaisha), 10 August, 1993 (10.08.93), (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C23C8/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C23C8/02, C23C8/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 10-219418 A (日本ベルパーツ株式会社) 1998.08.18, 全文, 全図 (パテントファミリーなし)	1, 3 4
X Y	JP 51-105938 A (株式会社不二越) 1976.09.20, 特許請求の範囲, 第3頁右上欄 & US 4042428 A	1, 3 4
X Y	JP 2000-178710 A (株式会社本テクノ) 2000.06.27, 【0022】-【0028】, 図1 (b) (パテントファミリーなし)	1-3 4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.04.2005

国際調査報告の発送日

10.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

瀧口 博史

4E

3032

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y —	JP 57-29574 A (ビーオーシー・リミテッド) 1982.0 2.17, 特許請求の範囲 & US 4406714 A & GB 2076434 A	1-3 <u>4</u>
A	JP 52-145344 A (大同特殊鋼株式会社) 1977.12.0 3 (パテントファミリーなし)	1-4
A	JP 5-202464 A (パーカー熱処理工業株式会社) 1993. 08.10 (パテントファミリーなし)	1-4